

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-018076  
 (43) Date of publication of application : 20.01.1998

(51) Int. Cl.

C25D 1/04  
C25D 1/04

(21) Application number : 08-186970

(71) Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22) Date of filing : 28.06.1996

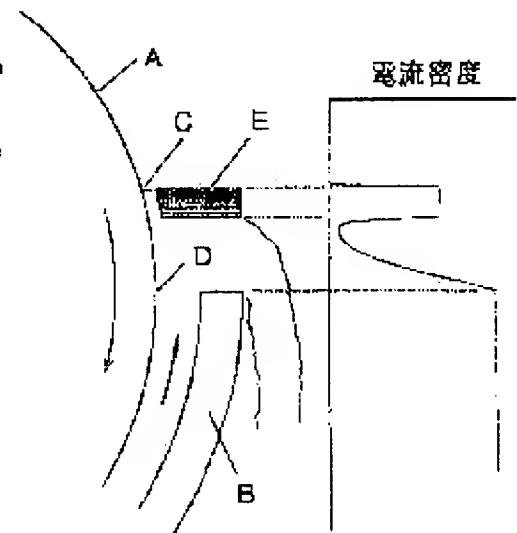
(72) Inventor : GOHARA TAKESHI  
TSUCHIYA HIROO  
SUZUKI TSUNEO

## (54) PRODUCTION OF METALLIC FOIL AND APPARATUS THEREFOR

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique of assuring the uniformity of initial electrodeposition in production of electrolyte metallic foil.

SOLUTION: This process for producing the metallic foil uses a method of peeling a metallic layer formed by electrolyte reaction on a rotary drum type cathode A. In such a case, the auxiliary anode E for regulating current density is installed in a position C where cathode comes into contact with an electrolyte at the time of starting electrodeposition of the metallic layer above the anode B and a slight current begins to flow. The current density is rapidly increased at the time of the start of the electrodeposition, by which the uniform initial electrodeposition nuclei are formed on the cathode and the homogeneous product having decreased pinhole defects is produced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-18076

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 25 D 1/04

識別記号 執内整理番号

3 1 1

P I

C 25 D 1/04

技術表示箇所

3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-186970

(22)出願日 平成8年(1996)6月28日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー  
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 郡原 裕

埼玉県戸田市新宿南3丁目17番35号株式会  
社ジャパンエナジー内

(72)発明者 土屋 弘雄

埼玉県戸田市新宿南3丁目17番35号株式会  
社ジャパンエナジー内

(72)発明者 鈴木 恒男

埼玉県戸田市新宿南3丁目17番35号株式会  
社ジャパンエナジー内

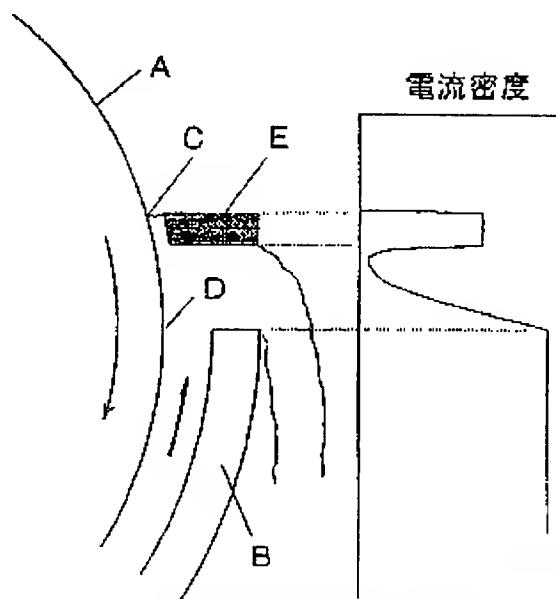
(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 金属箔の製造方法及び装置

(57)【要約】

【課題】 電解金属箔の製造において初期電着の均一性を確保する技術を確立すること。

【解決手段】 回転ドラム型カソードA上に電解反応により形成した金属層を剥離する方法を用いた金属箔の製造において、電流密度調整用の補助アノードEをアノードB上方で金属層の電着開始時カソードが電解液と接触して微弱な電流が流れ始める位置Cに設置し、電着開始時に急激に電流密度を増加させることにより、カソード上に均一な初期電着核を形成し、ピンホール欠陥の少ない均質な製品を製造する。



(2)

特開平10-18076

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解液に浸したカソードと、これに対向するアノードとの間に電気を流し、前記のカソード表面に電気化学的に金層層を電着させた後に、この電着金層層を剥離して金属箔を製造するに際し、前記の金属層の電着開始時カソードが電解液と接触して微弱な電流が流れ始める時点で、カソード上での電流密度を製箔時の平均の60%超とするよう電流を流すことを特徴とする金属箔の製造方法。

【請求項 2】 回転する円筒ドラム型のカソードとこれに対向するアノードとを有する電解槽を用いてカソードに電着した金属層を剥離して金属箔を連続的に製造する装置において、電着開始時に製箔時の平均の60%超の電流密度を増加させることのできる補助アノードを金層層の電着開始時カソードが電解液と接触して微弱な電流が流れ始める位置に設置することを特徴とする金属箔の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属箔の製造方法及び装置に関するものである。更に詳しくは、電解反応によりカソード上に電着した金属層を剥離することで連続的に金属箔を製造する工程において、電着開始時の不均一に起因する箔のピンホール欠陥の発生を防止し、均質な製品金属箔を製造することのできる金属箔の製造方法及び装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電解反応を用いた金属箔の製造は、特に銅箔の製造において工業的な生産技術として用いられている。銅箔は、プリント回路基板の製造において、導電性の回路を作る材料として用いられる。電解法による銅箔の製造方法としては、図3の概念図に示したように、回転する円筒ドラム型のカソードAと、これに対向する湾曲アノードBを組み合わせた電解槽に、アノード中央下側から電解液を噴流として供給しそして電解液をカソードとアノードとの間の両側隙間を通して流して電解を行い、所定の厚さに電着した金層銅箔を剥がし、巻き取ることで連続的に箔を製造する方法が広く用いられている。カソードとアノードとの間の隙間を通して流れる電解液は出口から吹き出し、溢流して電解槽に戻る。

【0003】 このドラム型カソードの材質に対しては、①電解液による腐食を受けないこと、②銅が均一に表面を覆うよう均一な表面が得られること、③電着した金層銅を剥離する際にカソード面から容易に剥がれてかつ剥離により表面が力学的に摩耗せず安定な状態を保つこと、などの特性が求められる。このような要求を満足する材料としては、クロム(Cr)とチタン(Ti)がある。

易に剥がすことができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのカソード材料では前記の安定な酸化膜が電気の抵抗体として働くため、カソード表面での酸化膜の分布に不均一があると、カソード上に銅が電着を開始するときの分布にはらつきを生じて、電着物が厚く成長してもカソード表面を埋めきれずにピンホール欠陥となって残ることがある。プリント回路基板に用いる銅箔では、こうしたピンホールがあると、ピンホール部分で回路の線が細くなつて断線したり、絶縁性の樹脂基板に箔を張り付けるときにピンホールを通して下地の樹脂や接着剤が箔の接着面から反対側の表面にしみだしてその後のエッチングによる回路形成時に障害となる、などの問題を起こす。

【0005】 このため、銅箔製造においては、あらかじめカソードの表面を均一に研磨したり、あるいは特開平7-228996にあるように陽極酸化を用いてカソード表面に均一な酸化皮膜をあらかじめ形成するなどの処理をして、カソード表面状態を均一にするとともに、種々の添加剤を電解液に添加してカソード上で均一に電着銅の核が発生してカソード表面をムラ無く覆うよう工夫がなされている。しかし、長時間の連続製箔を行うと、カソード表面が徐々に傷んで当初の均一性が失われるため、カソード使用時間が長くなると欠陥の発生頻度が次第に増加して、製品の品質が保てなくなる。このため、欠陥を生じやすくなった時点で箔の製造を中断し、ドラムの表面を研磨するなどして、表面の均一性を回復する必要がある。

【0006】 また、プリント回路の用途においては、近年の回路基板の高密度化にともない、より細い配線を作るために、銅箔の厚さも回路幅に従って薄いものを用いる必要が生じている。箔が薄くなると、カソード表面状態の不均一による銅初期電着のムラが埋めきれずにピンホールが残る可能性も増加し、箔の製造歩留まりが低下することが問題となっている。本発明の課題は、電解金属箔の製造において初期電着の均一性を確保する技術を確立することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、上記の課題である初期電着の均一性を確保する上で、電着が開始する最初期における電流密度が重要な役割を果たすことを見いたしました。前記の回転ドラムを用いた電解槽を例に述べると、図2に示すように、箔が剥がされた後のカソードドラムが電解液上方を回転してその表面に再び銅が電着するようになるに際して、アノードと対向した位置Dまで回転する以前の、電解液出口から吹き出して溢流している電解液と接触する位置Cに達した時点から微弱な

(3)

特開平10-18076

4

トと対向する位置Dまで回転した時点で所定の電流密度に達する。この電流密度の立ち上がりに要する時間や電流密度変化のパターンは、流流速、電解液出口の液吹出しの高さ、電極間距離、ドラム回転の周速度等で異なるが、電流密度の値が安定するには、数秒、おおむね1～5秒程度を要する。特に、生産性向上のため、カソードドラムとアノードとの間隙を狭くして電解液流速を1m/s以上、好ましくは1.5m/s以上、特に好ましくは2m/s以上に上げると、電解液出口の液吹出しの高さは液流速の上昇とともに増加する。

【0008】前記のC'やT'電極のように表面に電流の障害となる抵抗体の層がある場合には、電流密度が非常に低いと、表面に散在する電気の通りやすい部分に初期電着の電流が集中して、核発生の頻度は低下し、その分布も不均一となりやすい。このため、回転ドラムを用いた金層箔の連続製造プロセスにおける、先に図2に示したような電着開始時の電流密度変化のパターンは、本質的に、ドラム表面の不均一を顕在化させて不均一な初期電着を生じやすい条件となっている。こうした状況に対して、本発明者は、電着開始時カソードが電解液と接触して微弱な電流が流れ始める時点で電流密度を急激に所定の値まで増加させた場合には、カソード表面全体で新たな核発生を起こすに十分な過電圧が得られるため、下地のカソード表面状態の不均一に影響されずに、核発生・初期電着粒の成長が表面全体で均一に進行することを確認した。

【0009】この知見に基づいて、本発明は、電解液に浸したカソードと、これに対向するアノードとの間に電気を流し、前記のカソード表面に電気化学的に金属層を電着させた後に、この電着金属層を剥離して金属箔を製造するに際し、前記の金属層の電着開始時カソードが電解液と接触して微弱な電流が流れ始める時点で、カソード上の電流密度を製箔時の平均の60%超とするよう電流を流すことを特徴とする金属箔の製造方法を提供するものである。本発明はまた、回転する円筒ドラム型のカソードとこれに対向するアノードとを有する電解槽を用いてカソードに電着した金属層を剥離して金属箔を連続的に製造する装置において、電着開始時に製箔時の平均の60%超の電流密度を増加させることのできる補助アノードを金属層の電着開始時カソードが電解液と接触して微弱な電流が流れ始める位置に設置することを特徴とする金属箔の製造装置をも提供する。この補助アノードは、電解液出口からの吹き出す電解液が自身の上方に流出することを防止する作用もなす。

【0010】このような、電流密度を調節するためにアノードの形状を変えたり、補助アノードを利用する方法自体については、いくつかの例が報告されている。しか

る効果は期待できない。例えば、特開昭55-100991号は、電着ロールの液部浸入箇所に一組の電極を設置し、矩形波のパルス電解を5ミリ秒、休止時間5ミリ秒、電流密度3.5A/dm<sup>2</sup>として、0.5μm厚みの銅メッキを行い、ついで通常の電解に移ることを記載するが、電着ロールの液部浸入箇所と大まかに述べるだけであり、アノードの上に電解液が吹き出してカソードと接触し、電着初期に微弱な電流が流れる点の重要性についてまったく考慮していない。このため、電極の配置によっては、パルスとして電流を供給しても、アノードから離れた位置にあるカソード上では微弱な電流しか流れず、本来のパルス電着で期待される電着を均一にする効果が損なわれる恐れがある。また、特開平5-195289においては、主アノードの上部の電解液出口側を外側に広げてカソード電流密度を3.0～6.0A/dm<sup>2</sup>に減らし、厚さの均一な箔を製造する方法が報告されているが、本発明の目的であるビンホール抑制のために初期電着粒を均一に発生させるためには、この方法や条件はむしろ不利である。また、特公平3-1390には、主アノードの上部に壁体を設け、壁体下部とアノード上端の間から側方に電解液が流出して壁体の上を液が流れめようとした、上記の説明と一見類似した配置・形状の装置が示されているが、この装置で用いる壁体は電極ではなくただのしきり壁である。このため、この特公平3-1390に言う壁体を用いた装置では、アノード側で生じた液中の気泡が電着開始時にカソード表面に付着することで発生するビンホールを防止する効果はあるが、本発明で対象とするカソード表面状態の不均一に基づく箔の欠陥を防止する効果はない。

30 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、アノードの上方に電解液が吹き出してカソードと接触し、微弱な電流が流れ、電着が始まる時点での電流供給の条件を電流密度を急激に所定の値まで増加させ、カソード表面全体で新たな核発生を起こすに十分な過電圧が得られるようにコントロールして核発生・成長を均一化することで、上記の電着開始時の不均一に起因する箔のビンホール欠陥の発生を防止し、均質な製品金属箔を製造することのできる金属箔の製造方法及び装置を提供する。本発明は、液流速が1m/s以上、好ましくは1.5m/s以上、特に好ましくは2m/s以上の場合に顕著な効果を発揮する。

【0012】電着初期の電流密度の時間変化パターンをコントロールする方法としては、例えばバッチ式に一枚づつ箔を電着させてシート状の製品を造る場合には、供給する電源の出力を調整する方法が利用できる。一方、先に銅箔製造装置の例で述べた回転円筒ドラム型の装置の場合には、電解液の吹き出し口でカソードが回転して

(4)

特開平10-18076

5

ドの間隙以外に液の流出する逃げ道ができるように電極の形状や配置を調節する方法が利用できる。

【0013】その一例を、図1に示す。図1において、Eは、カソードドラムA上での電着初期の電流密度の変化を調節するために、本来の製箔用のアノードB以外に設けられた電流密度調節用アノードとしての補助アノードである。この補助アノードEは、液が吹き出してカソードドラムAと接触する位置Cに水平に固定するとともに、カソードドラム表面に充分に近づけて、補助アノードの上まで電解液が流出しないように配置する必要がある。補助アノードのカソードと対向する面は、カソード上に均一に初期電着粒が電着し成長するまでの間、電流が流せるだけの面積が必要である。補助アノードから流す電流は、上記のアノードと対向したカソード面の面積に対して、カソード表面で均一に核発生するに充分な電流密度が得られる大きさとする。この条件は、電解液の組成・温度・隙間での液流動状態により異なるが、アノードB側での製箔時に主アノードと対向するカソード面に対して流れる電流の平均電流密度に対し60%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは100%以上の電流密度で流す。カソード側から見て、液に接触してから0.3秒以内に補助アノードから前記の密度で電流が流れよう。補助アノードの位置や電流、その上側への液の漏れだし高さを調節すれば、目的とする初期電着の均一化の効果が得られる。このように、矩形波として急激に電流密度を増加させた場合には、均一な初期電着粒の成長・カソードの表面の被覆が進み、電着の初期不均一による欠陥発生を防ぐことができる。このように補助アノードの位置と供給電流を調節することで、特開昭55-100991号に記載されているような特殊な(パルス)電流を用いることなしに、電着状態を均一化する目的を達成することができる。

【0014】このようにして形成された初期電着粒は、一度均一に電着すれば、その後、主アノードから徐々に電流が流れ始めても、全体が均一に成長していくので、カソード表面全体を電着金属層で覆うことができる。また、この初期電着粒はその後の電着が均一に進むために必要な量があればよいので、箔製造に必要な電気量に対

6

して、ごく少量の電気を補助アノードから流すだけで充分である。このため、補助アノード使用の有無によらず、銅箔自体のバルクとしての機械特性や成長後の外観は変化しない。

【0015】なほ、本発明による、電着初期の電流密度を調節することにより電着金属層を均一化し欠陥発生を防止する方法は、銅箔以外の、アルミニウム、ニッケルその他の金属箔を電解反応で製造する場合にも、用いることが可能である。

10 【0016】

【実施例】

【実施例】幅150mm、外径150mmのSUS304製円筒ドラムの側面にCrをメッキしたものを回転カソードとする銅箔製造装置を用いて、本発明の効果を検証した。ドラムが回転して液に浸る側の液吹き出し口から高さ25mmの位置に、幅150mm、厚さ3mmの不溶性電極板(上面を絶縁皮膜で覆い、カソードに対向した細い面のみから電流が流れるようにした)をカソードドラムから約1mmの隙間を残して取り付け、これを初期電流密度調節用の補助アノードとして用いた。電解液として、 $H_2SO_4$  : 90g/l,  $CuSO_4$  : 250g/l、およびにかわを含む水溶液を調製し、温度60°Cに保温しながら電解槽の下から供給した。カソードドラムを0.38rpmの速度で回転しながら、対向する鉛合金製アノードから420A(カソード上のアノード対向面に対する平均電流密度120A/dm<sup>2</sup>)の電流を流して、厚さ3.5μmの銅箔を連続的に製造した。この時の液流速は2m/sであった。

【0017】製造した銅箔は、巻き取った後にドラム4周分を切りとり、電着面側に探傷用の塗料を塗布して、反対面側にピンホールを通して塗料がしみだした痕跡の数を数えて、箔に含まれる欠陥の箇面積あたりの発生密度を求めた。補助アノードに供給する電流を変えた時に得られた箔の欠陥発生密度は、表1に示したとおりであった。供給する電流が大きくなると、欠陥の発生密度が少なくなる傾向が認められた。

【0018】

【表1】

特開平10-18076

8

(5)

7

表1

	補助アノード		ピンホール欠陥	
	供給電流 (A)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	発生数	発生密度 (個/dm <sup>2</sup> )
実施例	0	0	30	1.06
	0.9	20	31	1.10
	1.8	40	26	0.92
	3.6	80	15	0.53
	4.5	100	12	0.42
	5.4	120	10	0.35
	7.2	160	10	0.35
	-	-	33	1.17
比較例	-	-	-	-

【0019】【比較例】前記の装置、及び同一組成の電解液を用いて、実施例に示した実験の直後に、初期電着電流密度調節用の補助アノードを取り外して主アノードのみを用いて電流を流し、銅箔を製造した。その銅箔に生じたピンホール欠陥の発生密度を、表1に実施例と併せて示した。このように、生じた欠陥の数は補助アノードに電流を流さなかった場合と同程度であった。

【0020】

【発明の効果】本発明の方法により、カソード表面の不均一の影響で起こる初期電着の不均一に起因する金層箔のピンホール欠陥の発生を防止し、ないしは抑制することができる。このことにより、電解反応を用いた金層箔の製造工程において、より均一かつ良質の箔を製造し、箔欠陥による歩留まり低下の問題を解決できる。また、連続製箔によるカソードドラム表面の変質の問題に対し

\* ても、ドラム表面状態の影響を低減することで、より長時間にわたって連続運転を行うことが、可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】補助アノードによる電着開始部分での電流密度調節様子を示す説明図である。

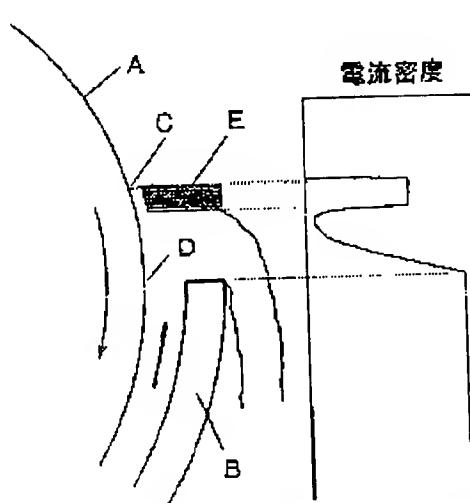
【図2】電着開始部分での電流密度の変化状況を示す説明図である。

【図3】電解銅箔製造装置の概念図である。

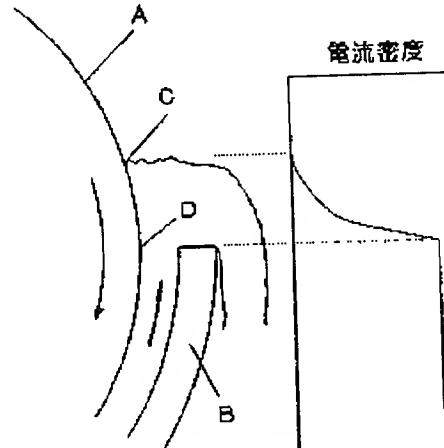
## 【符号の説明】

- A: カソード
- B: アノード
- C: 電解液接觸開始位置
- D: アノードとの対向位置
- E: 補助アノード

【図1】



【図2】



(6)

特開平10-18076

【図3】

